اثر اتمسفر محیط و سرعت حرارت‌دهی بر رفتار تجزیه حرارتی پودر هیدراید تیتانیم*

علی رسولی[۱] مهدی دیواندری[۲] حمیدرضا شاهوردی[۳] سید محمد علی بوترابی[٤]

چکیده

دستیابی به مکانیزم تجزیه حرارتی پودر هیدراید تیتانیم، نقش مهمی در مراحل مختلف ساخت فوم‌های فلزی آلومینیمی، به ویژه تعیین مناسب‌ترین شرایط عملیات حرارتی اولیه پودر، دارد. در این تحقیق نمودارهای STA پودر هیدراید تیتانیم، با سرعت حرارت‌دهی ۱۰ درجه بر دقیقه در حضور گاز آرگون با خلوص ۹۹/۹۹٪، و همچنین نمودارهای STA برای پودر هیدراید تیتانیم، با سرعت‌های حرارت‌دهی ۵، ۱۰، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ درجه بر دقیقه، در هوا، رسم شدند. افزون بر تهیه نمودارهای یاد شده به منظور بررسی دقیق تحولات هیدراید تیتانیم تا دمای ۵۰۰°C ، نمودار DSC با سرعت ۱۰ درجه بر دقیقه رسم شد. نتایج نشان می‌دهد که پودر هیدراید تیتانیم با ترکیب شیمیایی $TiH_{1.924}$ در گاز آرگون طی دو مرحله $TiH_{1.924} \rightarrow \delta\text{-}TiH_X \rightarrow \alpha\text{-}Ti$ به ترتیب در دماهای ۵۳٤°C و ٦٤۲°C تجزیه می‌شود. مکانیزم رفتار تجزیه حرارتی پودر هیدراید تیتانیم در هوا پیچیده بوده و با تجزیه آن در گاز آرگون بسیار متفاوت است. به نظر می رسد خروج گاز هیدروژن از هیدراید تیتانیم در هوا طی ۸ مرحله به ترتیب در دماهای ۷۵۰،۷۲۰،٦۹۰،٦٦۰،٦٦۰،۵۵۰،٤٦۰،۲۸۵ و ۸۲۵ درجه سانتیگراد انجام می‌شود. در نمودار DTG یک مقدار کمینه، تقریباً در دمای ۸۳۵°C ، مشاهده می‌شود که حاکی از کاهش شیب افزایش وزن پودر با دما است. به نظر می‌رسد مکانیزم رفتار تجزیه حرارتی پودر هیدراید تیتانیم تحت کنترل دو عامل نفوذ داخلی (نفوذ اتم‌های هیدروژن و اکسیژن درون لایه‌های محلول جامد، اکسیدی و هیدراید تیتانیم) و واکنش شیمیایی (اکسیداسیون) قرار دارد. دمای خروج گاز هیدروژن از هیدراید تیتانیم (تجزیه هیدراید تیتانیم) در هوا نسب به گاز آرگون در مرحله اول از ۵۳٤°C به ۵۵۰°C و در مرحله دوم از ٦٤۲°C به ٦٦۰°C افزایش می‌یابد. بر اساس نتایج این تحقیق به نظر می رسد مناسب‌ترین دما، برای عملیات حرارتی اولیه پودر هیدراید تیتانیم در هوا، دماهای بین ۳۰۰°C تا ۵۰۰°C باشد.

واژه‌های کلیدی هیدراید تیتانیم، تجزیه حرارتی، اکسیداسیون تیتانیم، آنالیز حرارتی و فوم‌های فلزی.

Effect of Ambient Atmosphere and the Rate of Heating on the Behavior of Thermal Decomposition Titanium Hydride (TiH_2) Powder

A. Rasooli M. Divandari H. R. Shahverdi M. A. Boutorabi

Abstract

Understanding the thermal decomposition mechanism of titanium hydride, especially determining of the best conditions of the primary heat-treatment of this material, would be an important step on the process of production of Al foams. In this research, the STA diagram of titanium hydride powder with the heating rate of 10ºC/min in the presence of Argon gas with %99.99 purity and, also, STA diagrams of this powder with the heating rates 5, 10, 20, 25, 30ºC/min at air were determined. In addition, the DSC diagram with the heating rate of 10ºC/min at 500ºC was studied and determined. Results showed that titanium hydride powder ($TiH_{1.924}$) decomposes in two stages $TiH_{1.924} \rightarrow \delta\text{-}TiH_X \rightarrow \alpha\text{-}Ti$, at 534ºC and 624ºC, respectively. The thermal decomposition mechanism of TiH_2 complexes, in conventional atmosphere, is quite complex and different in comparison with the similar condition in the Argon gas. In the presence of air, hydrogen comes out from titanium hydride during eight stages. In the DTG diagram a minimum was noticed, at the temperature of 835ºC, which can be the sign of reducing of the rate of oxidation and weight gaining of the powder. The thermal decomposition mechanism of TiH_2 powder seems to be under control of both internal diffusion (diffusion of hydrogen and oxygen atoms within the layers of α solid solution, titanium oxide and titanium hydride) and the chemical reaction (titanium oxidation). The temperature of hydrogen excretion from TiH_2, in the presence of air, increased relative to its excretion, in the presence of the argon gas at the first stage from 534ºC to 550ºC and at the second stage from 642ºC to 660ºC. Based on the results of this work it seems that the most appropriate temperature, for the primary heat treatment of TiH_2 powder, is between 300-500ºC.

Key Words Titanium Hydride, Thermal Decomposition, Titanium Oxidation, Thermal Analysis and Metal Foams.

---

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۸۷/۱۲/۱۱ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۸۸/۹/۱ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی دکتری مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(۲) دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(۳) استادیار، دانشکده فنی، دانشگاه تربیت مدرس

(٤) استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

مقدمه

دستیابی به مکانیزم رفتار تجزیه حرارتی هیدراید تیتانیم (TiH_2) نقش مهمی در تولید فوم‌های فلزی آلومینیمی با کیفیت مطلوب دارد[1,3]، زیرا در اثر تجزیه پودر هیدراید تیتانیم گاز هیدروژن تولید می‌شود و کنترل مراحل تولید گاز به منظور ساخت فوم با ساختارهای منظم و بی‌عیب (تخلخل‌های یکنواخت و یکسان) بسیار ضروری است[4,6]. در روش فوم‌سازی ذوبی پودر مستقیماً به درون مذاب وارد می‌شود[7]. برای پیش‌بینی مکانیزم رفتار تجزیه حرارتی هیدراید تیتانیم در هنگام قرار گرفتن در دمای مذاب، اثر سرعت گرم کردن بر تجزیه حرارتی پودر هیدراید تیتانیم در هوا مورد بررسی قرار گرفت.

تجزیه حرارتی پودر هیدراید تیتانیم

تولید گاز از هیدرایدهای فلزی تحت تأثیر فرآیندهای مختلفی مانند تجزیه فاز هیدراید، نفوذ هیدروژن در درون شبکه فلز و فازهای مختلف هیدرایدی، و ترکیب مجدد آن روی سطح فلز قرار دارد[8]. مدل‌های مختلفی برای توصیف تجزیه هیدرایدهای فلزی مطرح شده است. کاسترو(Castro) و مایر(Meyer)[9]، مدلی بر اساس سیستم سه فازی مطرح کردند. آنها نشان دادند که ذرات کروی هیدراید تیتانیم شامل سه لایه: ۱) لایه سطحی محلول جامد (فاز α)، ۲) لایه میانی شامل محلول جامد (فاز α) و هیدراید (فاز β) و ۳) هسته هیدرایدی (فاز β) می‌باشد، (شکل ۱). این فازها مستقل از دما بوده و به غلظت هیدروژن وابسته هستند. خروج گاز هیدروژن از سطح ذرات شروع می‌شود و از درون هر لایه تا مرکز ذره پیشرفت می‌کند.

مراحل زیر در طی خروج گاز هیدروژن اتفاق می‌افتد.

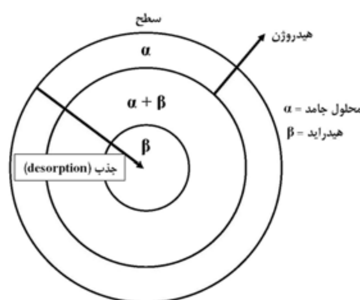
۱- نفوذ هیدروژن از درون هیدراید (β).

۲- تبدیل هیدراید به فاز محلول جامد (α).

۳- نفوذ هیدروژن از درون لایه محلول جامد (α).

٤- انتقال هیدروژن از فاز جامد (محلول جامد α) به سطح ذره.

۵- تبدیل اتم‌های هیدروژن به گاز هیدروژن.



شکل ۱ لایه‌ها در ذره کروی هیدراید فلزی با شیب خروج گاز هیدروژن[9]

در این مدل فرض می‌شود هنگامی که واکنش به وسیله یکی از مراحل کنترل می‌شود دیگر مراحل شبه تعادلی(Quasiequilibrium) خواهند بود و به عبارت دیگر سریع فرض می‌شوند. در نتیجه غلظت هیدروژن در هر منطقه یکنواخت بوده و هیدروژن در فصل مشترک‌ها وجود ندارد.

رفتار تجزیه هیدراید تیتانیم توسط محققان متعدد مورد بررسی قرار گرفته است [10,14]. نمودارهای DTA و TG تجزیه هیدراید تیتانیم در گاز آرگون حاکی از تجزیه هیدراید تیتانیم در دو مرحله است[15,18]. در مرحله اول به خاطر نفوذ اتم‌های هیدروژن درون شبکه .f.c.c تیتانیم از مکان‌های تتراگونال به اوکتاهدرال، TiH_2 به TiH_X تبدیل می‌شود و با خروج بقیه اتم‌های هیدروژن از مکان‌های اوکتاهدرال TiH_X به α-Ti تبدیل می‌شود. مقداری اختلاف در دمای انجام تحولات در این گزارشات مشاهده می‌شود، (جدول ۱).

یانگ(Yang) و همکارانش [19,20]، بعد از حرارت‌دهی هیدراید تیتانیم در گاز آرگون با سرعت ۱۰ºC/min از دمای محیط تا دمای ۱۱۰۰ºC گزارش

کردند که تجزیه هیدراید تیتانیم در دو مرحله انجام می‌شود. تجزیه در دمای حدود ۶۲۰°C شروع می‌شود و از دمای ۸۹۰°C تجزیه به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد و از دمای ۹۸۰°C سرعت آن کاهش پیدا می‌کند.

جدول ۱ دمای پیک اول و پیک دوم در آنالیز DTA پودر هیدراید تیتانیم در گاز آرگون توسط محققان مختلف

محقق	دمای پیک ۱	دمای پیک ۲	مرجع
زپلین و همکارانش	۵۳۰°C	۶۲۵°C	۱۵
باسل و همکارانش	٤۸۸°C	۵۳۵°C	۱٦
کندی و لوپز	≈ ٤۹۰°C	٦۳۰°C	۱۷
ساندیم و مکارانش	≈ ۵۰۰°C	۵۵۰°C	۱۸

کندی و همکارانش [17,21]، اثرات اکسیداسیون بر رفتار تجزیه هیدراید تیتانیم را بررسی کردند. آنها پیدا کردند که لایه اکسید روی ذرات پودر باعث کاهش سرعت آزادسازی هیدروژن می‌شود. در ضمن آزمایشات لایه اکسید روی سطح ذرات پودر هیدراید تیتانیم پیش‌گرم شده در هوا در محدوده دمایی ٤۰۰°C تا ۵۰۰°C تشکیل می‌شود. تشکیل اکسید در چند مرحله گرمازا اتفاق می‌افتد. ابتدا اکسی‌هیدراید (Oxyhydride) تشکیل شده و سپس در طی حرارت‌دهی Ti_3O و TiO_2 تشکیل می‌گردد. آنها نشان دادند عملیات حرارتی استکیومتری هیدراید را کاهش می‌دهد و تعیین کردند که سرعت خروج هیدروژن می‌تواند به وسیله اکسیداسیون کاهش یابد.

متی‌جاسویک(Matijasevic) و همکارانش [22,23]، رفتار مشابهی برای عملیات حرارتی پودر هیدراید تیتانیم در هوا در دماهای ٤۸۰، ۵۰۰ و ۵۲۰ درجه سانتیگراد به ترتیب به مدت ۹۰، ۱۸۰ و ۳٦۰ دقیقه گزارش کردند. لایه اکسید تشکیل شده در طی عملیات حرارتی، دمای آزادسازی گاز را افزایش می‌دهد. زیرا لایه اکسید به عنوان مانع در برابر نفوذ هیدروژن عمل می‌کند. تغییر رنگ پودر از خاکستری به آبی، به سبز و نهایتاً قهوه‌ای همان طوری که پیش‌بینی می‌شد، نشان می‌دهد که اکسیداسیون در سطح پودر اتفاق می‌افتد.

تسیوچایا (Tsuchiya) و همکارانش[24]، خروج گاز هیدروژن از هیدراید تیتانیم اکسید شده را مورد بررسی قرار دادند. آنها گزارش کردند که فاز δ هیدراید تیتانیم با یک لایه اکسید (TiO و TiO_2) با ضخامت ۱۰nm پوشیده می‌شود. با محاسبه غلظت هیدروژن در نمونه‌ها بعد از حرارت دادن در دماهای مختلف (٤۲۳°C تا ۵۲۳°C) مشاهده کردند که خروج هیدروژن طی چند مرحله پی در پی اتفاق می‌افتد. اتم‌های هیدروژن از مکان‌های تتراگونال در اطراف اتم‌های تیتانیم شبکه هیدراید تیتانیم به طرف سطح نفوذ می‌کنند. اتم‌های هیدروژن در سطح با هم جفت شده و از ذره خارج می‌شوند. آنها دریافتند که در دماهای بالاتر، غلظت هیدورژن نزدیک به سطح بیشتر از غلظت حجمی است و علت این موضوع را جذب آب به وسیله اکسید بیان کردند. به نظر می‌رسد مقدار هیدروژن آزاد شده تحت تأثیر فرآیند اکسیداسیون قرار دارد. خاطر نشان می‌سازد که خروج هیدروژن از TiH_2 از قانون سرعت درجه یک تبعیت می‌کند و تا حد زیادی به سرعت فرار اتم‌های هیدروژن از مکان‌های تتراگونال بستگی دارد.

رفتار تجزیه هیدراید تیتانیم در هوا با تجزیه آن در آرگون متفاوت است[17]. در فوم‌سازی ذوبی هیدراید تیتانیم در دمای مذاب آلومینیم (٦۸۰°C) تجزیه می‌شود. بنابراین بررسی اثر سرعت حرارت‌دهی بر رفتار حرارتی هیدراید تیتانیم، امکان دستیابی به مکانیزم تجزیه حرارتی هیدراید تیتانیم را فراهم می‌کند.

روش انجام تحقیق

در آغاز برای دستیابی به ترکیب شیمیایی، اندازه دانه و شکل تقریبی ذرات پودر هیدراید تیتانیم محصول شرکت مرک(Merck) آلمان با خلوص ۹۸٪+ ، الگوی XRD و تصویر SEM با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی فیلیپس مدل XL30 ساخت هلند تهیه شد.

برای بررسی اثر اتمسفر بر رفتار تجزیه حرارتی پودر هیدراید تیتانیم، مقدار ۲mg پودر در بوته پلاتینی دستگاه آنالیز حرارتی Shimadzu با دتکتور DTG60H ساخت ژاپن قرار داده شد و نمودارهای DTA و DTG با سرعت حرارت‌دهی ۱۰°C/min در گاز آرگون ساکن با خلوص ۹۹/۹۹٪ تهیه شد.

بعد از قرار دادن مقدار معینی از پودر هیدراید تیتانیم در دستگاه آنالیز حرارتی Shimadzu با سرعت‌های مختلف حرارت‌دهی ۵ ، ۱۰، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ درجه بر دقیقه از دمای محیط (۲۵°C) تا دمای ۱۰۰۰°C در هوا حرارت داده شد و نمودارهای DTA تهیه شد.

تغییرات وزن پودر هیدراید تیتانیم به وسیله دستگاه TG با سرعت‌های مختلف حرارت‌دهی ۵، ۱۰، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ درجه بر دقیقه تا از دمای محیط (۲۵°C) تا دمای ۱۰۰۰°C حرارت داده شد و نمودارهای TG بر اساس درصد تغییرات وزن بر حسب دما تهیه شد.

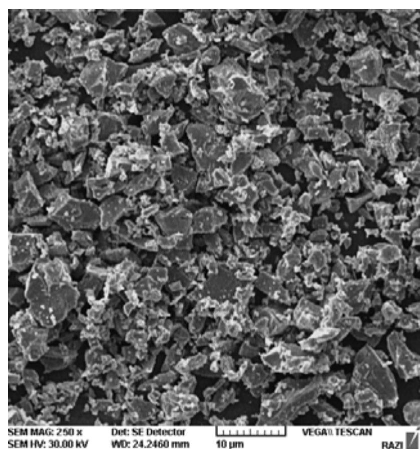
برای ارزیابی دقیق‌تر تحول انجام شده در دمای ۲۸۵°C، به وسیله دستگاه آنالیز حرارتی-Shimadu DSC60 ساخت ژاپن نمودار DSC با سرعت حرارت‌دهی ۱۰°C/min از دمای محیط تا دمای ۵۰۰°C تهیه شد.

به منظور دستیابی به ترکیب پیک‌های ظاهر شده در نمودار DTA، پودر هیدراید تیتانیم در بوته پلاتینی دستگاه پراش اشعه ایکس دما بالای فیلیپس مدل PW3710 ساخت هلند قرار داده شد و الگوهای XRD پودر در شروع آزمایش، در دماهای ۲۸۵، ٤٦٠، ۵۵۰، ٦٦٠، ٦٩٠، ۷۲۰، ۷۵۰، ۸۲۵ درجه سانتیگراد و در انتهای آزمایش بعد از سرد شدن پودر تهیه شد.

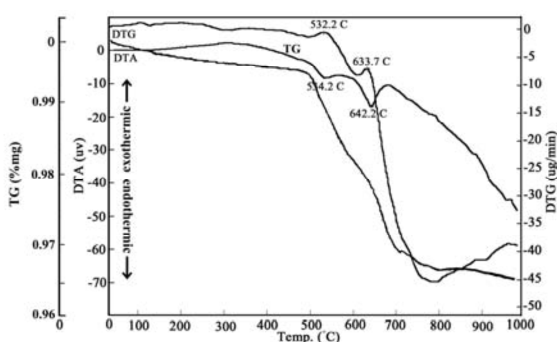
نتایج

شکل (۲) تصویر SEM پودر هیدراید تیتانیم را نشان می‌دهد.

شکل (۳) نمودارهای DTA، TG و DTG پودر هیدراید تیتانیم در گاز آرگون با خلوص ۹۹/۹۹٪ از دمای محیط تا دمای ۱۰۰۰°C با سرعت حرارت‌دهی ۱۰°C/min را نشان می‌دهد.



شکل ۲ تصویر SEM پودر هیدراید تیتانیم

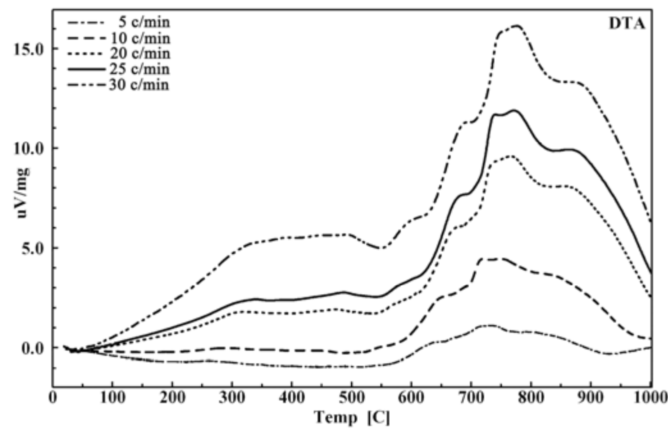


شکل ۳ نمودارهای DTA، TG و DTG پودر هیدراید تیتانیم در گاز آرگون با خلوص ۹۹/۹۹٪ از دمای محیط تا دمای ۱۰۰۰°C با سرعت حرارت‌دهی ۱۰°C/min

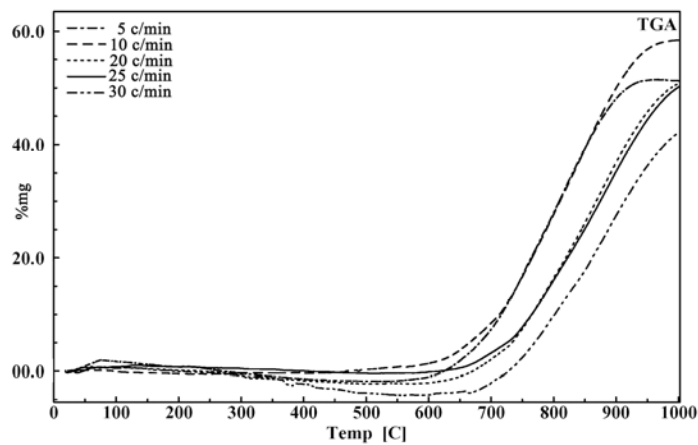
در شکل‌های (٤ و۵)، به ترتیب نمودارهای DTA و TG پودر هیدراید تیتانیم در هوا از دمای محیط تا دمای ۱۰۰۰°C با سرعت‌های حرارت‌دهی ۵، ۱۰، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه ارائه شده است.

در شکل (٦)، نمودار DSC پودر هیدراید تیتانیم در هوا با سرعت حرارت‌دهی ۱۰°C/min از دمای محیط تا دمای ۵۰۰°C آورده شده است.

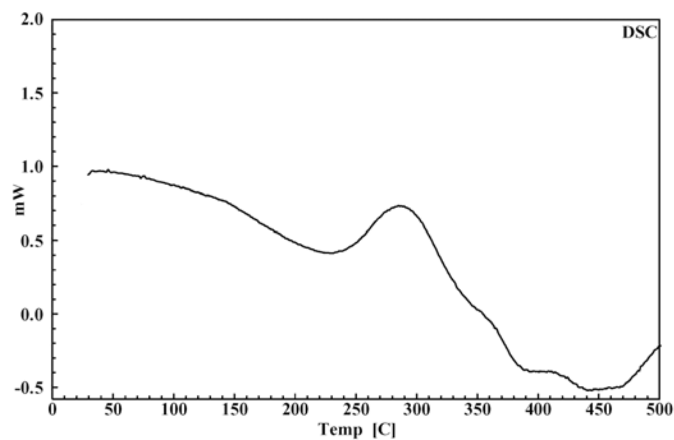
شکل (۷)، الگوهای XRD پودر در شروع آزمایش، در دماهای ۲۸۵، ٤٦٠، ۵۵۰، ٦٦٠، ٦٩۰، ۷۲۰، ۷۵۰، ۸۲۵ درجه سانتیگراد و در انتهای آزمایش بعد از سرد شدن پودر را نشان می‌دهد.



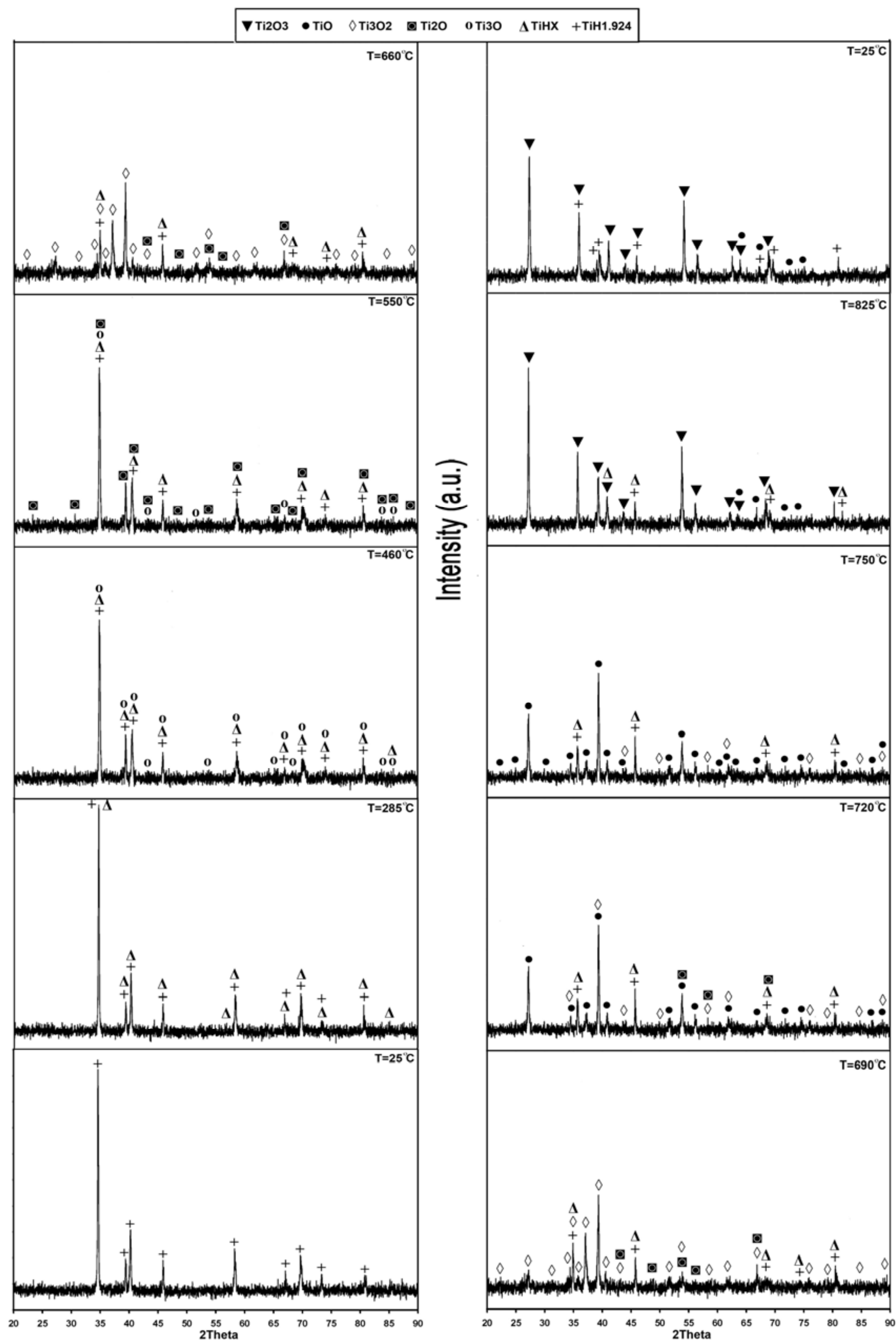
شکل ٤ نمودارهای DTA پودر هیدراید تیتانیم در هوا با سرعت‌های مختلف حرارت‌دهی ۵، ۱۰، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ درجه بر دقیقه از دمای محیط تا دمای ۱۰۰۰ºC



شکل ۵ نمودارهای TG بر اساس درصد تغییرات وزن پودر هیدراید تیتانیم بر حسب دما با سرعت‌های مختلف حرارت‌دهی ۵، ۱۰، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ درجه بر دقیقه از دمای محیط تا دمای ۱۰۰۰ºC



شکل ٦ نمودار DSC بر اساس میلی وات بر حسب دما، پودر هیدراید تیتانیم با سرعت حرارت‌دهی ۱۰ºC/min از دمای محیط تا دمای ۵۰۰ºC در هوا



شکل ۷ الگوهای XRD پودر هیدراید تیتانیم حرارت داده شده با سرعت ۱۰ºC/min در دماهای مختلف

تجزیه و تحلیل نتایج

مطابق شکل (۲)، در تصویر SEM شکل ذرات به صورت چهارگوش و گوشه‌دار، به طور واضح صفحات شکست در ماده ترد که به وسیله آسیاب تولید شده، مشاهده می‌شود. اندازه تقریبی ذرات بین ۲µm تا ۱۲µm است.

مطابق شکل (۷)، الگوی XRD تهیه شده از نمونه در دمای ۲۵ºC در شروع آزمایش، تطبیق کامل نمونه را با ترکیب شیمیایی پودر هیدراید تیتانیم $TiH_{1.924}$ نشان می‌دهد.

همان گونه که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، در نمودار DTA دو پیک در دماهای ۵۳٤ºC و ٦٤٢ºC مشاهده می‌شود که حاکی از تجزیه هیدراید تیتانیم در دو مرحله است که مشابه گزارش‌های ارائه شده توسط محققان مختلف است[15,18]. به نظر می‌رسد در دمای ۵۳٤ºC (پیک اول) با نفوذ اتم‌های هیدروژن درون شبکه .f.c.c تیتانیم از مکان‌های تتراگونال به اوکتاهدرال و خروج تعدادی اتم‌های هیدروژن از شبکه تیتانیم محلول جامد آلفا تشکیل می‌شود[9] و به عبارت دیگر TiH_2 به فاز $\delta\text{-}TiH_X$ تبدیل می‌شود [15,18]. در دمای ٦٤٢ºC (پیک دوم) با خروج بقیه اتم‌های هیدروژن از مکان‌های اوکتاهدرال فاز $\delta\text{-}TiH_X$ به $\alpha\text{-}Ti$ تبدیل می‌شود[15,18].

با توجه به وابستگی شکل نمودار DTA به مکانیزم‌های درونی سیستم[25,30] و مقایسه منحنی‌های DTA در شکل‌های (۳و ٤) مشخص می‌شود که رفتار تجزیه حرارتی پودر هیدراید تیتانیم در هوا و آرگون متفاوت است و با گزارشات ارائه شده مطابقت دارد[24-15].

همان طور که در شکل (٤) مشاهده می‌شود منحنی‌های DTA پودر هیدراید تیتانیم دارای پیک‌های نسبتاً پهنی هستند که با افزایش سرعت حرارت‌دهی پیک‌ها تیزتر می‌شوند[25]. این موضوع می‌تواند به دلیل نزدیک بودن دمای تحولات پودر هیدراید تیتانیم در هوا باشد که باعث قرار گرفتن پیک‌ها در کنار یکدیگر شده و پیک‌های پهنی را ایجاد می‌کنند که حاکی از نفوذی بودن تحولات است[26].

با افزایش سرعت حرارت‌دهی دمای پیک‌ها در نمودارهای DTA افزایش می‌یابد که مبین وابستگی تحولات داخلی پودر به دما هستند[25].

ارزیابی شکل نمودارهای DTA در سرعت‌های مختلف حرارت‌دهی پودر هیدراید تیتانیم در هوا نشان می‌دهد که رفتار حرارتی با سرعت‌های مختلف تقریباً مشابه است. حداکثر شدت پیک‌های نمودارهای DTA در محدوده دمایی ۷۸۰ºC–۷۳۰ قرار دارند. در این محدوده دمایی حداکثر سرعت تحولات رخ می‌دهد. اگرچه نمودارهای DTA در سرعت‌های مختلف حرارت‌دهی تقریباً با هم مشابه‌اند ولی تقریباً در دماهای کمتر و بیشتر از ٦٥٠ºC، شکل نمودارهای DTA متفاوت است که مبین متفاوت بودن رفتار تجزیه حرارتی پودر هیدراید تیتانیم در این دو محدوده دمایی است. با توجه به اینکه ارتفاع پیک‌های نمودار DTA نشان دهنده تفاوت دمای نمونه مرجع و دمای پودر هیدراید تیتانیم است. با مقایسه پیک‌های DTA در دمای کمتر و بیشتر از ٦٥٠ºC مشخص می‌شود که در حین گرمایش پودر، رفتار تجزیه حرارتی هیدراید تیتانیم از تحولات فیزیکی به تحولات شیمیایی تغییر می‌کند. به نظر می‌رسد رفتار تجزیه حرارتی هیدراید تیتانیم در دماهای کمتر از ٦٥٠ºC، تحت کنترل نفوذ و در دماهای بالاتر از ٦٥٠ºC، تحت کنترل واکنش شیمیایی قرار دارد.

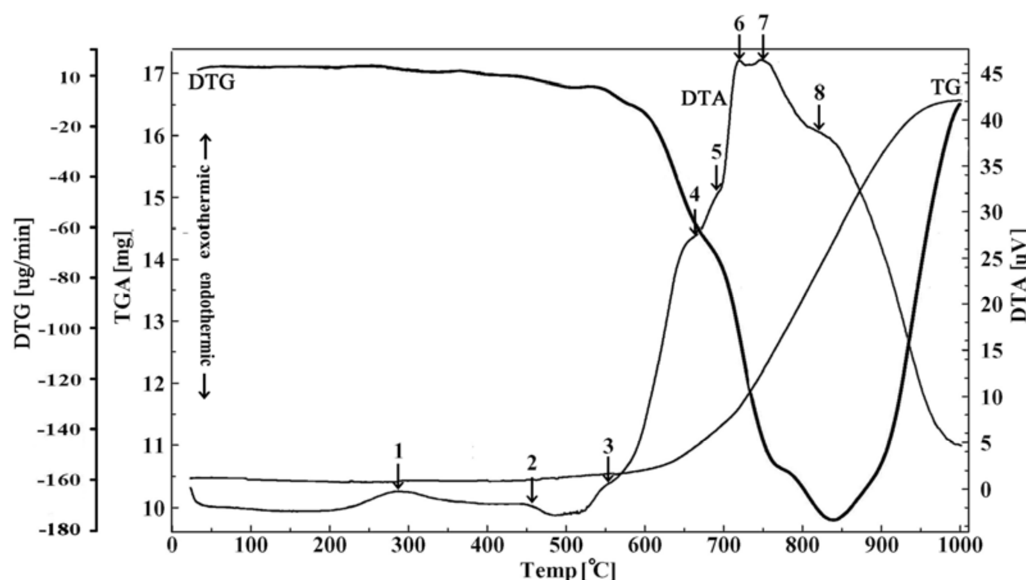
در بررسی دقیق نمودارهای DTA تقریباً هشت پیک در دماهای ۲۸۵ ، ٤٦٠ ، ۵۵۰ ، ٦۵۰ ، ٦۹۰ ، ۷۲۰، ۷۵۰ و ۸۲۵ درجه سانتیگراد مشاهده می‌شود(شکل ٤) که مشابه گزارشات محققان مختلف[24-17,21]، حاکی از مکانیزم پیچیده رفتار تجزیه هیدراید تیتانیم در هوا است. با افزایش سرعت حرارت‌دهی دمای پیک‌ها در نمودارهای DTA افزایش می‌یابند.

مطابق نمودارهای TG در سرعت‌های مختلف حرارت‌دهی (شکل ٤)، ابتدا، وزن پودر اندکی کاهش یافته و سپس افزایش می‌یابد. بر اساس الگوی XRD تهیه شده از پودر هیدراید تیتانیم در دماهای مختلف (شکل ۷)، افزایش وزن به دلیل تشکیل اکسیدهای مختلف تیتانیم روی سطح ذرات پودر است. افزایش وزن پودر تقریباً از دماهای بین ۶۰۰°C - ۶۵۰°C شروع می‌شود و با یک شیب تقریباً یکنواخت افزایش می‌یابد. نمودار DTG (شکل ۸) در سرعت حرارت‌دهی ۱۰°C/min در هوا مقدار کمینه در دمای ۸۳۵°C نشان می‌دهد که حاکی از کاهش شیب بعد از این دما می‌باشد. به دلیل کاهش خروج هیدروژن به وسیله اکسیداسیون[17,21,24]، به نظر می‌رسد کاهش شیب می‌تواند به خاطر تشکیل لایه اکسید روی ذرات پودر باشد.

همان طور که در شکل (٦) مشاهده می‌شود نمودار DSC تقریباً در دمای ۲۸۵°C دارای یک پیک است که حاکی از انجام تحول در زیر دمای تجزیه پودر هیدراید تیتانیم (٤۰۰°C) است. مطابق شکل (۵)، به دلیل کاهش اندک وزن پودر (حدود ۰/۸٪) و الگوی XRD (شکل ۷)، این پیک می‌تواند به علت خروج جزئی هیدروژن از شبکه تیتانیم و تشکیل محلول جامد آلفا روی سطح ذرات پودر هیدراید تیتانیم باشد.

برای بررسی دقیق مکانیزم خروج هیدروژن از هیدراید تیتانیم، نمودار STA پودر با سرعت حرارت‌دهی از داده‌های آزمایش استخراج شده و در شکل (۸) نشان داده شده است.

همان طور که در شکل (۸) مشاهده می‌شود چندین تحول طی حرارت‌دهی پودر هیدراید تیتانیم در هوا صورت می‌گیرد. بر طبق این شکل، اولین تحول در دمای تقریباً ۲۸۵°C انجام می‌شود. با بررسی نمودار TG (شکل ۸) مشخص می‌شود که مقدار اندکی از وزن پودر با عبور از دمای حدود ۲۸۵°C کاسته می‌شود. به نظر می‌رسد این تحول مربوط به تشکیل محلول جامد آلفا در اطراف ذرات پودر هیدراید تیتانیم باشد، (شکل ۷) و مقدار اندکی گاز هیدروژن آزاد می‌شود[9]. مطابق شکل (۵)، با افزایش سرعت حرارت‌دهی، در ابتدا وزن پودر کاهش بیشتری پیدا می‌کند که این موضوع می‌تواند به دلیل افزایش ضخامت لایه محلول جامد آلفا روی سطح ذرات پودر باشد.



شکل ۸ نمودار STA (DTA ، TG و DTG) پودر هیدراید تیتانیم در هوا با سرعت حرارت‌دهی ۱۰°C/min از دمای محیط تا ۱۰۰۰°C

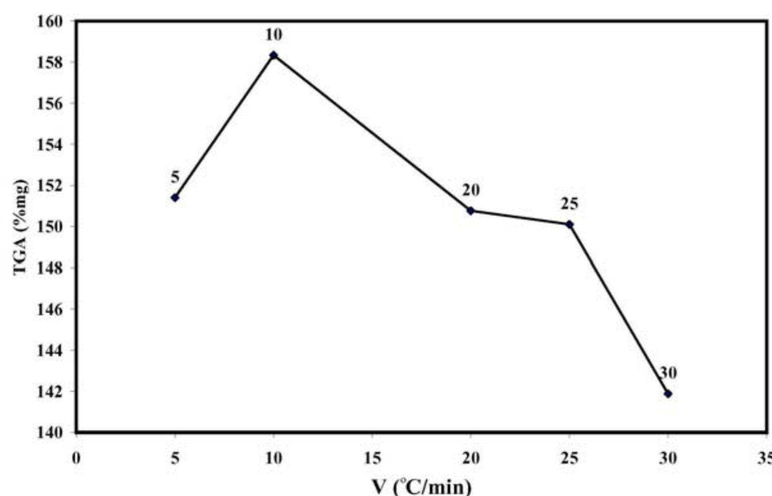
تحول دوم تقریباً در دمای ٤٦٠°C انجام می‌شود. به نظر می‌رسد در این دما به دلیل خروج تعداد بیشتر اتم‌های هیدروژن از درون شبکه تیتانیم، ضخامت لایه محلول جامد آلفا افزایش می‌یابد. مطابق شکل (۷)، در این دما به خاطر حضور اکسیژن در اتمسفر با خروج اتم‌های هیدروژن، تعداد اندکی اتم‌های اکسیژن وارد شبکه تیتانیم می‌شود و اکسی‌هیدراید روی سطح ذرات پودر تشکیل می‌شود و از این رو، وزن پودر کاهش پیدا نمی‌کند، که با گزارشات ارائه شده توسط کندی و همکارانش مشابه است[17,24].

تحول سوم در دمای ۵۵۰°C انجام می‌شود. به نظر می‌رسد در این دما با نفوذ اتم‌های هیدروژن به درون شبکه .f.c.c تیتانیم از مکان‌های تتراگونال به اوکتاهدرال و خروج تعدادی اتم‌های هیدروژن از شبکه تیتانیم تحول $TiH_2 \rightarrow \delta\text{-}TiH_X$ صورت می‌گیرد؛ مقدار X می‌تواند از ۰/۷ تا ۱/۱ متغیر باشد[15]. بررسی نمودارهای TG (شکل ۵) نشان می‌دهد بعد از تحول سوم، نه تنها وزن پودر کاهش نمی‌یابد بلکه با ورود بیشتر اتم‌های اکسیژن به درون شبکه تیتانیم وزن پودر به صورت خطی با شیب بسیار کم افزایش می‌یابد. زیرا روی سطح ذرات پودر لایه Ti_3O و Ti_2O تشکیل می‌شود، (شکل ۷) که با گزارشات محققان مختلف مشابه است[17,21,24].

تحول چهارم در دمای حدود ٦٦٠°C انجام می‌شود. به خاطر ورود تعداد بیشتر اتم‌های اکسیژن به جای اتم‌های هیدروژن خارج شده از شبکه تیتانیم، تحول صورت می‌گیرد و به طور هم‌زمان اکسیداسیون تیتانیم انجام می‌شود و در نتیجه وزن پودر با شیب بیشتری افزایش می‌یابد. مطابق دیاگرام تعادلی تیتانیم–اکسیژن [31] و الگوهای XRD در شکل (۷)، اکسیدهای تیتانیم با ضریب استکیومتری بالاتر نسبت به اکسیژن (Ti_3O_2 ، TiO و $Ti_{1-X}O$) تشکیل می‌شوند و سه پیک در نمودارهای DTA به ترتیب در دماهای ٦٩٠ ، ۷۲۰ و ۷۵۰ درجه سانتیگراد ظاهر می‌گردند. آخرین پیک در نمودار DTA تقریباً در دمای ۸۲۵°C ظاهر می‌شود که مطابق الگوی XRD (شکل ۷)، می‌تواند به دلیل تشکیل Ti_2O_3 باشد.

در نمودار DTG (شکل ۸)، یک مقدار کمینه تقریباً در دمای ۸۳۵°C ظاهر شده است که حاکی از کاهش شیب افزایش وزن پودر با دما است. بعد از این دما شیب افزایش وزن کاهش می‌یابد و در نهایت تغییر وزن پودر ثابت می‌شود.

نکته قابل توجه این است که با افزایش سرعت حرارت‌دهی، ابتدا درصد نهایی تغییرات وزن پودر تا سرعت حرارت‌دهی ۱۰°C/min افزایش یافته و سپس کاهش می‌یابد، (شکل ۹).



شکل ۹ درصد نهایی تغییر وزن پودر هیدراید تیتانیم برحسب سرعت‌های مختلف حرارت‌دهی در آزمایش TG

همان گونه که در شکل (۹) مشاهده می‌شود، با افزایش سرعت حرارت‌دهی درصد نهایی تغییر وزن پودر از سرعت ۵ºC/min تا ۱۰ºC/min افزایش پیدا کرده و از سرعت ۱۰ºC/min تا ۳۰ºC/min کاهش پیدا می‌کند. مطابق شکل (۷)، به نظر می‌رسد به دلیل تشکیل لایه از فاز محلول جامد آلفا و اکسید تیتانیم، فرآیند تحت کنترل نفوذی (یعنی نفوذ اتم‌های هیدروژن و اکسیژن درون لایه‌های سطحی) قرار دارد. بنابراین با افزایش سرعت حرارت‌دهی، زمان برای انجام نفوذ اتم‌های اکسیژن درون لایه سطحی کاهش پیدا کرده و در نتیجه تعداد کمتری اتم‌های اکسیژن وارد شبکه تیتانیم می‌شود. اکسید تیتانیم تشکیل شده روی سطح ذرات پودر کمتر بوده و وزن نهایی پودر کاهش پیدا می‌کند.

به طور کلی می‌توان بیان کرد که با افزایش سرعت حرارت‌دهی پودر هیدراید تیتانیم در هوا حتی در سرعت‌های بالا (مانند قرار گرفتن پودر در کوره با دمای ۷۰۰ºC) مکانیزم رفتار حرارتی پودر هیدراید تیتانیم تقریباً مشابه است و می‌توان از این مکانیزم برای تحلیل رفتار حرارتی هیدراید تیتانیم در فوم‌سازی ذوبی استفاده کرد.

با بررسی انجام شده می‌توان مکانیزمی به صورت زیر برای رفتار حرارتی پودر هیدراید تیتانیم در هوا بیان کرد.

۱- در دمای ۲۸۵ºC ، با خروج تعدادی از اتم‌های هیدروژن از شبکه تیتانیم از سطح ذرات پودر، محلول جامد آلفا روی سطح ذرات پودر تشکیل می‌شود.

۲- در دمای ٤٦٠ºC، با افزایش ضخامت لایه محلول جامد آلفا و حضور اکسیژن در اتمسفر، اکسی‌هیدراید روی سطح ذرات پودر تشکیل می‌شود.

۳- در دمای ۵۵۰ºC، با انتقال اتم‌های هیدروژن از مکان‌های تتراگونال به اوکتاهدرال، TiH_2 به TiH_X تبدیل می‌شود و Ti_3O و Ti_2O روی سطح ذرات پودر تشکیل می‌گردد.

٤- در دمای ٦٦٠ºC، با خروج اتم‌های هیدروژن از شبکه تیتانیم TiH_X به α-Ti تبدیل می‌شود. همزمان اتم‌های اکسیژن وارد شبکه تیتانیم شده و اکسیداسیون انجام می‌شود.

۵- با افزایش دما، اکسیدهای Ti_3O_2 ، TiO ، $Ti_{1-X}O$ و Ti_2O_3 به ترتیب در دماهای ٦٩٠، ۷۲۰ ، ۷۵۰ و ۸۲۵ درجه سانتیگراد روی سطح ذرات پودر تشکیل می‌شود.

نتایج

۱- تجزیه پودر هیدراید تیتانیم در گاز آرگون در طی دو مرحله در دماهای ۵۳٤ºC و ٦٤۲ºC صورت می‌گیرد.

۲- رفتار تجزیه حرارتی پودر هیدراید تیتانیم در هوا با تجزیه آن در خلأ خیلی متفاوت است. خروج گاز هیدروژن در آرگون طی ۲ مرحله و در هوا طی ۸ مرحله انجام می‌شود.

۳- مکانیزم تجزیه حرارتی پودر هیدارید تیتانیم در هوا پیچیده بوده و به اکسیداسیون روی سطح بستگی دارد.

٤- خروج گاز هیدروژن از هیدراید تیتانیم در حضور اکسیژن در دمای بالاتری (دمای ٦٦٠ºC) اتفاق می‌افتد. مرحله اول از ۵۳٤ºC به ۵۵۰ºC و در مرحله دوم از ٦٤۲ºC به ٦٦٠ºC افزایش می‌یابد

۵- اگر چه خروج گاز هیدروژن طی ۸ مرحله اتفاق می‌افتد، به نظر می‌رسد تمام این مراحل به نفوذ اتم‌های هیدروژن و اکسیژن در درون لایه‌های محلول جامد، اکسیدی و هیدراید تیتانیم بستگی دارد.

٦- به طور کلی می‌توان بیان کرد که خروج گاز هیدروژن در هوا، تحت کنترل دو عامل واکنش

شیمیایی (اکسیداسیون تیتانیم) و نفوذ داخلی (نفوذ اتم‌های هیدروژن و اکسیژن) قرار دارد.

۷- با حرارت‌دهی پودر هیدراید تیتانیم در هوا در دماهای بین ۳۰۰°C تا ۵۰۰°C با تشکیل لایهٔ اکسید تیتانیم روی سطح ذرات پودر هیدراید تیتانیم می‌توان خروج گاز هیدروژن را به تأخیر انداخت و دمای تجزیه را افزایش داد.

۸- با تشکیل لایه Ti_2O_3 روی سطح ذرات پودر شیب افزایش وزن پودر کاهش می‌یابد.

مراجع

1. Duarte I., and Banhart J., "A Study of Aluminum Foam Formation Kinetics and Microstructure", Acta Materialia., Vol. 48, pp. 2349-2362, (2000).
2. Banhart J., "Manufacture, Characterisation and Application of Cellular Metals and Metal foams", Prog. in Mater. Sci., Vol. 46, pp. 559–632, (2001).
3. Banhart J., "Metal Foams: Production and Stability", Advanced Engineering Materials, Vol. 8, No.9, (2006).
4. Banhart J., "Metallic Foams: Challenges and Opportunities", Eurofoam 2000, Editors: P. Zitha, J. Banhart, G. Verbist (MIT-Verlag Bremen), pp. 13-20, (2000).
5. Banhart J., and Baumeister J., "Production Methods for Metallic Foams", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 521, pp. 121-132, (1998).
6. Korner G., Berger F., Arnold F., Stadelmann A., and Singer R.F., "Influence of processing conditions on morphology of metal foams produced from metal powder", The Institute of Materials, MST/4544. pp. 781-784, (2000).
7. Miyoshi T., Itoh M., Akiyama S., and Kitahara A., "ALPORAS Aluminum Foam: Production Process, Properties, and Applications", Advanced Engineering Materials, Vol. 2, No. 4, (2000).
8. Gabis J. E., Voit A. P., Evard E.A., Zaika Y.V., Chernov I. A., and Yartys V.A., "Kinetics of Hydrogen Desorption from the Powders of Metals Hydrides", Journal of Alloys and Compounds, 404-406, pp. 312-316, (2005).
9. Castro F., and Meyer G., "Thermal desorption spectroscopy (TDS) method for hydrogen desorption characterization (I): theoretical aspects, journal of Alloys and Compounds, 330, pp. 59-63, (2002).
10. Padurets L. N., Dobrokhotova Zh. V., and Shilov A. L., "Transformations in titanium dihydride phase", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 24, pp. 153-156, (1999).
11. Tsuchiya B., Teshigawara M., Nagata S., Konashi K., Yasuda R., Nishino Y., Nakagawa T., and Yamawaki, M., "Hydrogen analyses of titanium hydride by ERD and NRG Methods", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 190, pp. 699–703, (2002).
12. Bobet J. L., Even C., and Quenisset J. M., "On the production of ultra-fine titanium hydride powder at room temperature", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 348, pp. 247–251, (2003).

13. Setoyama D., Matsunaga J., Ito M., Muta H., Kurosaki K., Uno M., and Yamanaka, S., "Thermal properties of titanium hydrides", Journal of Nuclear Materials, Vol. 344, pp. 298–300, (2005).
14. Bliznakov S., Lefterov E., Bozukov L., Popov A., and Andreev P., "Techniques for Characterisation of Hydrogen Absobtion/Desorbtion in Metal Hydride Alloys", Proceedings of the International Workshop "Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing", Sofia, Bulgaria, 4 – 9 Sept. (2004).
15. Zeppelin F. V., Hirscher M., Stanzick H., and Banhart J., "Desorption of hydrogen from blowing agents used for foaming metals", Composites Science and Technology, Vol. 63, pp. 2293–2300, (2003).
16. Bhosle V., Baburaj E.G., Miranova M., and Salama K., "Dehydrogenation of TiH_2", Materials and Engineering, A356, pp. 190-199, (2003).
17. Kennedy A.R., and Lopez V.H., "The decomposition behavior of as-received and oxidized TiH_2 foaming-agent powder", Materials Science and Materials, 357, pp. 258-263, (2003).
18. Sandim H., Morante B., and Suzuki P., "Kinetics of thermal decomposition of titanium hydride powder using in situ high-temperature X-Ray diffraction (HTXRD), Materials research, Vol. 8, No.3, pp. 293-297, (2005).
19. Yang D., and Hur B., "The Relation Between Thermal Decomposition Properties of Titanium Hydride and The Al Alloy Melt Foaming Process", Materials Letters, Vol. 60, pp. 3635–3641, (2006).
20. Yang D. H., Hur B.Y., He D.P., and Yang S.R., "Effect of Decomposition Properties of Titanium Hydride on the Foaming Process and Pore Structures of Al Alloy Melt Foam", Materials Science and Engineering A, Vol. 445–446, pp: 415–426, 2007.
21. Kennedy A. R., "The effect of TiH_2 heat treatment on the gas release and foaming in Al-TiH_2 performs", Scripta Materiala, 47, pp: 763-767, 2002.
22. Matijasevic-Lux B., Banhart J., Fiechter S., Gorke O., and Wanderka, N., "Modification of Titanium Hydride for Improved Aluminum Foam Manufacture", Acta Materialia, Vol. 54, pp. 1887–1900, (2006).
23. Matijasevic B., Fiechter S., Zizak I., Gorke O., Wanderka N., Schubert-Bischoff P., and Banhart J., "Decomposition behaviour of as-received and oxidized TiH_2 powder", Powder Metallurgy World Congress, Viienna: European Powder Metallurgy Association, (2004).
24. Tsuchiya B., Nagata S., Ohtsu N., Toh K., and Shikama, T., "Thermal desorption of hydrogen at the titanium hydride- oxide interface, The Japan Institute of Metals, Vol. 46, N. 2, pp. 196-198, (2005).
25. Kissinger H.E., "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis", Analytical Chemistry, Vol. 29, No. 11, (1957).

26. Criado J. M., and Ortega A., "Non-Isothermal Crystallization Kinetics of Meals Glasses, Simultaneous Determination of both the Activation Energy and the exponent of the JMA Kinetic law", Acta. Metall., Vol. 35, No. 7, pp. 1715-1721, (1987).
27. Haines P. J., "Principles of Thermal Analysis and Calorimetry", RSC, (2002).
28. Wendlandt W. W. M., "Thermal Analysis", John Wiley & Sons, (1986).
29. Pope, M.I. and Judd, M.J., "Differential Thermal Analysis", London, Heyden, Analysis, 1, 2, London, Academic Press, (1977).
30. Hatakeyama T., and Quinnm F. X., "Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science", Second Edition, John Wiley & Sons, (1999).
31. Brandes E. A., and Brook G. B., "Smithells Light Metals Handbook", Butterworth-Heinemann, Reed Educational and Professional Publishing Ltd, Great Britain, pp. 154, (1998).